

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330926

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD			
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
// C 0 8 G 63/672	NNH			
B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-144146

(22) 出願日 平成6年(1994)6月3日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 吉田 純

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 今林 昇

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 田中 清介

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【目的】 ガスバリア性、耐ピンホール性に優れ、かつ、アルミ蒸着性の良好な二軸延伸ポリエステルフィルムの提供。

【構成】 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールを主とするジオール成分と、0.5～10重量%の数平均分子量が500～3000のポリテトラメチレングリコールとを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、該フィルムは、平均粒径が1～6 μ mの湿式法によるシリカ粒子を0.1～8重量%含有し、かつ、フィルムの表面に突出する0.5 μ m以上の突起を50～200個/mm²の密度で有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールを主とするジオール成分と、0.5～10重量%の数平均分子量が500～3000のポリテトラメチレングリコールとを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、該フィルムは、平均粒径が1～6 μ mの湿式法によるシリカ粒子を0.1～8重量%含有し、かつ、フィルム表面に突出する0.5 μ m以上の突起を50～200個/mm²の密度で有することを特徴とする二軸延伸ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種食品包装材料、特に袋類の内層及び外層として使用されるポリエステルフィルム、より詳しくはガスバリア性と耐ピンホール性に優れ、且つアルミ蒸着性の良好な二軸延伸ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、透明性、機械的物性、寸法安定性等の物理的特性、並びに耐薬品性等の化学的特性が優れていることから磁気テープ、食品包装用等に広く用いられている。

【0003】特に、食品包装用では近年内容物に高度な嗜好性が要求され、保存期間中の食味の変化が大きな問題として採り上げられている。従来からかかる要求物性を満たすための手法が検討されてきており、一般にはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムにアルミ蒸着したものが使用されている。

【0004】ところが、これらポリオレフィン類は機械的強度、寸法安定性、耐熱性が不十分であるために、保存期間中に変形を生じ、アルミ蒸着層との剥離、またはアルミ蒸着層に亀裂が生じるなどしてガスバリア性が大きく低下することが知られている。この改良手段として、ポリオレフィンフィルム自体を変性する事により、アルミ蒸着強度を上げたり、またはオレフィンの側鎖に-OH、-Cl、-CN等の官能基を導入し、フィルム自体にガスバリア性を付与することが行われているが、その効果は少なく未だに実用に適したものは得られていない。また、アルミ蒸着層との接着性にしても充分な接着性を得る事は難しく、仮に充分な接着強度が得られてもオレフィンフィルムの変形により蒸着層の破壊を避けることはできなかった。

【0005】ポリオレフィン類のかかる問題点を克服する方法として、樹脂自体に高いガスバリア性を有するポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルフィルムを使用することが試みられている。しかし、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、機械的強度、寸法安定性、耐熱性に優れる上、特に高い

ガスバリア性を有しているものの、柔軟性を欠き、触感が硬い上、特に製袋加工の際に受ける機械的な歪によってピンホールの生じることが指摘されている。ピンホールを生じた場合には、ピンホール部位がガスを透過するため実質的にガスバリア性は大きく低下する。

【0006】この欠点を解決する方法として、結晶性の高融点ポリエステルブロック単位（ハードセグメント）と低いガラス転移点を有する非晶性ブロック単位（ソフトセグメント）とによって構成されるポリエステルエラストマーの使用が試みられてきた。工業的には、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート単位、ソフトセグメントとしてポリテトラメチレングリコールのような脂肪族ポリエーテル単位を用いたポリエステル・ポリエーテル型のポリエステルエラストマーが一般的に生産されている。

【0007】ところが、かかるポリマーはポリエステルフィルムに從來得られなかった柔軟性を与えることは可能なものの、ハードセグメントにポリブチレンテレフタレートを使用しているために軟化温度が低く、耐熱性に劣るほか、高結晶性であるために得られるフィルムのヘイズが高い等、食品包装用としては好ましくない特性をも併せもつことが知られている。更には、結晶性、熔融特性が異なるため、食品包装用として一般的に用いられているポリエチレンテレフタレートと同条件下で製膜することが困難である等、生産面でのデメリットも多く、実用性に乏しいものであった。

【0008】本発明者らは、さきに、かかる点に関し検討を重ね、数平均分子量500～3000のポリテトラメチレングリコールを0.5～10重量%含有させることにより、延伸配向ポリプロピレン並みの柔軟性と耐ピンホール性を有し、かつ、通常のポリエチレンテレフタレート並みのガスバリア性を有するポリエステルフィルムを開発するに至った。ところが、かかるフィルムは当初の目的とした物性は得ることができたもののアルミ蒸着性が劣り、一般の菓子袋用途への適性は不十分であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、延伸配向ポリプロピレンフィルム並みの柔軟性と耐ピンホール性を有し、かつ、延伸配向ポリプロピレンフィルムに比べ充分に高いガスバリア性を併せ持つとともに、未変性のポリエチレンテレフタレートと同じレベルのアルミ蒸着性を有するポリエステル二軸延伸フィルムについて鋭意研究を進めた結果、本発明に至った。

【0010】本発明は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールを主とするジオール成分と、0.5～10重量%の数平均分子量が500～3000のポリテトラメチレングリコールとを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、該フィルムは平均粒径が1～6 μ mの湿式法によるシリ

カ粒子を0.1~8重量%含有し、フィルム表面に突出する0.5 μ m以上の突起を50~200個/mm²の密度で有することを特徴とする二軸延伸ポリエステルフィルムにある。

【0011】本発明の特徴は、フィルムを構成するポリエステルとして、特定の数平均分子量を有するポリテトラメチレングリコールをその構成成分として使用することである。ポリエステルの構成成分としてポリテトラメチレングリコールを使用して、物性の改良を行うことは従来から行われているが、本発明では、特定の分子量を有するポリテトラメチレングリコールを使用することによって、ポリエステルにポリテトラメチレングリコールが均一に分散した構造とすることにより、ポリエステルの熱物性を低下することなく、得られるフィルムの弾性率を大きく変化させ得たものである。

【0012】つまり、ポリテトラメチレングリコールをポリエステルにランダム共重合することなく、ポリエステル主鎖末端の一部にポリテトラメチレングリコールをブロック結合することにより、ポリエステルの融点を下げることなく、弾性率のみを減少させることを可能にしたものである。

【0013】ポリエステル主鎖末端の一部にポリテトラメチレングリコールをブロック結合させるためには、例えば、ポリテトラメチレングリコールとして特定の数平均分子量を有するものを使用することによって達成できる。すなわち、数平均分子量が500~3000の範囲のポリテトラメチレングリコールを使用することによって、ポリテトラメチレングリコールをポリエステルにランダム共重合することなく、ポリエステル主鎖末端の一部にブロック結合させることができる。

【0014】ポリテトラメチレングリコールは、主鎖に組み込まれないことから融点降下を生ぜず耐熱性を低下させることがない。更にポリテトラメチレングリコールがポリエステル主鎖の末端に結合しているため、本来ポリエステルに相溶性の低いポリテトラメチレングリコールが凝集し、局所的に塊状として成長することがない。つまりポリテトラメチレングリコールの分散不良による均質性の低下、物性不良の発生を避けることができる。

【0015】本発明においては、ポリテトラメチレングリコールを使用することを特徴とするものであるが、代表的なポリエーテル化合物としてポリテトラメチレングリコールのほかにポリエチレングリコールが挙げられるが、ポリエチレングリコールの分子量、添加量を特定範囲とし、分散状態を規制することにより同様の効果を得ることは可能である。しかし、ポリエチレングリコールは、ポリテトラメチレングリコールに比べて耐熱性が悪く、ポリエステルの重合する際の高温下では容易に熱分解し、着色等好ましくない性状を呈する結果となる。

【0016】本発明においては、使用するポリテトラメチレングリコールとして、その分子量および添加量を特

定範囲とすることが重要である。これはポリテトラメチレングリコールの分子量、添加量により、得られるフィルムを構成するポリエステル中のポリテトラメチレングリコールの存在状態が変化し、物性発現上好ましい構造を得るためには分子量、添加量を特定範囲とすることが必要なためである。

【0017】本発明に使用するポリテトラメチレングリコールとしての分子量は、500~3000の範囲のものである。ポリテトラメチレングリコールの分子量は、得られるフィルムの物性に大きな影響を与える。分子量が500以下では、縮合反応過程においてポリエステルより構成される主鎖中にランダムに組み込まれる確率が高く、この樹脂によって得られるフィルムは結晶性が低下するほか、ガラス転移温度、融点等の熱特性が低下し、一般に食品包装用に使用されるポリエチレンテレフタレートに比べフィルムの機械的特性が大きく変化し実用性を損なう結果となる。

【0018】また、分子量が3000を超える場合には、分子量が低い場合とは逆に主鎖に組み込まれる確率が低下し、末端の一部が反応する他はバルク状態で存在するため、樹脂自体の熱物性への影響は少ないが、物性への影響も少なく、本発明が目的とする柔軟性が不十分となる。さらにヘイズが著しく上昇する。

【0019】ポリテトラメチレングリコールの添加量は、0.5~10重量%、好ましくは3~8重量%である。0.5重量%未満では十分な柔軟性を付与する事ができず、フィルム加工時のダメージによるピンホールの発生を抑制する事が出来ない。また、10重量%を超える場合には、柔軟性は大きく改良される反面、ガスバリア性が低下し、ポリエステルを使用するメリットが発揮されない。ポリテトラメチレングリコールは、市販のものを使用できる。また、酸化防止剤を含んでいてもよい。

【0020】本発明の他の特徴は、特定の粒径を有する湿式法（ゲル化法）によって得られたシリカ粒子を含有させていることである。湿式法で製造されたシリカ粒子は、シリカ粒子の表面が多孔質であって、ポリエステル樹脂に混入した際、樹脂との接着性が良好であるため、二軸延伸フィルムに適している。シリカ粒子は、粒径が1~6 μ mのものを0.1~8重量%含有させることによってアルミ蒸着性が通常のポリエチレンテレフタレート並みに向上する。

【0021】この原因としては、ポリテトラメチレングリコールを含有させた場合にはフィルム表面にポリテトラメチレングリコール分子が存在するために、後工程でコロナ放電処理した場合にマイナス帯電する過酸化物が生成しにくく、従ってプラスの電荷を有する蒸着金属を引き寄せる力が弱くなるためと考えられる。また、表面にはポリエチレン主鎖と未反応のポリテトラメチレングリコールがブリードアウトしているためポリテトラメチ

レングリコールに蒸着された蒸着金属層はフィルム表面が擦過された場合に脱離しやすいことも一因と考えられる。

【0022】ところが、特定の粒径のシリカ粒子を、特定の密度でフィルム表面に分布させ、フィルム表面に特定密度の突起を形成させると蒸着性が良好となることが検討により明らかとなった。これは、フィルム表面に突起を形成することによる蒸着性改良の効果と考えられるが、その場合シリカ粒子の粒径とフィルム表面での突起密度が強く影響するためと考えられる。

【0023】シリカ粒子の粒径は、1~6 μ mが好ましい。粒径1 μ m未満の粒子ではフィルム表面に形成される突起の高さが低く蒸着性に与える効果が得られず、また粒径が6 μ mを超える場合にはフィルムの厚みに対して相対的に粒子径が大きくなるため、延伸工程での脱落が多く、また実用面でもスクラッチが多くなり好ましくない結果を誘発する原因となる。

【0024】フィルム表面に存在する突起の密度は、50~200個/mm²が好ましい。50個/mm²未満の場合には実質的に蒸着性に与える効果が小さく、200個/mm²を超える場合には表面粗さが過度になるため耐スクラッチ性が不良となるほか、ヘイズが上昇し実用上好ましくない状態となる。

【0025】シリカの含有量は上記の如く0.1~8重量%であるが、好ましくは1~5重量%である。シリカ含有量は、フィルム表面の突起密度と粒子径に依存するものであるが、表面と内部シリカの分布とも関係するため適当なシリカの添加量が決定される。含有量は0.1重量%未満の場合には好適な表面突起密度を形成することが難しく、8重量%を超える場合には密度が過度となるほか、実用性、外観ともに著しく適性を欠いたフィルムとなる。

【0026】本発明のポリエステルフィルムを得るのに使用されるポリエステル樹脂としては、テレフタル酸のような二官能性の芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコールとを出発原料として得られる繰返し単位の80%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂である。また、ポリエステル樹脂は、20%を超えない範囲であれば、エチレンテレフタレート以外の繰返し単位を用いる事が可能であり、例えば、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が、またグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。

【0027】更にポリエステル樹脂は、必要に応じてカオリン等の滑り剤、酸化チタン等の艶消し剤、及び本発明に使用される金属蒸着性の改良を目的とした特定のシリカ以外のシリカ等、第三成分を必要量含有していても

差し支えない。

【0028】本発明のフィルムを構成するポリエステル樹脂を得るには、上述のポリエステル製造の縮重合工程においてポリテトラメチレングリコールと特定のシリカを添加するほかは、工程上での特殊な操作を必要とせず通常の二軸延伸フィルム用ポリエステル樹脂の製造方法と同様にして得る事が可能である。

【0029】詳しくは、攪拌機を備えた混合容器に、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルと、エチレングリコール、及び必要に応じてこれら以外の酸またはグリコール成分としてのモノマーを仕込み、十分に攪拌した後、精留塔と攪拌機を備えた反応容器に移液し、所定の重合度を有するポリテトラメチレングリコールの所定量と特定された粒径を有する湿式法によるシリカの所定量を加え、加熱攪拌して反応により生成した成分を理論量の90%以上留出させ、更に、系内を減圧して1mm Hgとし、加熱して290℃に昇温しながら縮合反応を進め、所定の値までトルクが上昇した時点で反応を停止、吐出、ペレット化する。

【0030】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの製造法は、特に限定されないが、例えば熔融重合等により樹脂を製造し、Tダイを有する通常の製膜機にてキャストした後、二軸に延伸配向させることにより得る事が出来る。その製造法としては、公知の手段、例えば、樹脂を270~300℃で溶融押出しした後、40~80℃で冷却固化して得られた実質的に無配向であるシートを、80~120℃で縦横に同時二軸、または縦方向延伸した後、テンター内にて一段または多段に横方向に延伸する、いわゆる逐次延伸法を利用する方法、さらに横方向の延伸が実質的に終了した後、引き続きテンター内にて200~240℃で熱処理を行って結晶化による配向固定を行い、寸法安定性を高める方法を利用して得る事が出来る。

【0031】

【実施例】以下、実施例により具体例を示す。なお、評価は次の方法により行った。評価に供したフィルムの厚さは12 μ mである。

【柔軟性】厚さ12 μ m、A4サイズの二軸延伸フィルムをゲルボテスターにて500回屈曲試験を行い発生したピンホール数を計測。ピンホール数10個以下を判定A、10個を超え、50個以下を判定B、50個を超えるものを判定Cとした。

【アルミ蒸着性】未変性PETフィルムと同一の条件でアルミ蒸着を行い、蒸着後のフィルムにつき反射率を測定して蒸着性の指標とした。反射率が同一厚みの未変性PETを基準とし、その0.9から1.1倍である場合を判定A、0.9未満で0.7以上を判定B、0.7未満を判定Cとした。

【ガスバリア性】米国MOCON社製、酸素透過率測定装置OX-TRANにて酸素透過率を測定。

【フィルム表面の突起密度】小坂研究所製、触針式三次元表面粗さ計にてX、Y方向に200倍、Z（高さ）方向20000倍にて表面粗さを測定。得られたチャートから0.5 μ m以上突出した突起の数を計測し、1mm²当たりの値に換算。

【0032】【実施例、及び比較例】テレフタル酸とエチレングリコールを精溜塔および攪拌装置を備えた反応容器に仕込み、攪拌を行いながら260℃まで徐々に昇温し、留出する水を系外に排出しながらエステル化を行って反応率93%のビスヒドロキシエチルテレフタレート（BHET）を得た。得られたBHETを重縮合反応容器に移し、触媒として三酸化アンチモン、安定剤としてリン酸トリメチルを添加した後、表1に示す種々の粒径及び添加量で湿式法シリカを加え、更に表1に示す種々の分子量のポリテトラメチレングリコール（PTMG）を量を変えて添加し、20分間攪拌して過剰のエチ

レングリコールを留出した。その後、30分間で真空度を1mmHg以下にするとともに290℃まで昇温した後、重縮合を行って所定重合度のポリエステル樹脂を得た。

【0033】この樹脂を120℃で10時間真空乾燥した後、通常の製膜機にて製膜し、厚さ150 μ mの原反を得た。この原反を縦方向及び横方向にそれぞれ3.5倍に延伸した後、連続工程で熱処理して12 μ m厚みのフィルムを得た。この延伸上がりのフィルムにつき酸素透過率と柔軟性を測定、結果を表1に示す。次に通常の連続式アルミ蒸着装置にて蒸着処理を行い蒸着フィルムを得た。このフィルムのアルミ蒸着性を測定し結果を併せて表1に示した。

【0034】

【表1】

例	PTMG		シリカ		柔軟性 ピンホール 数（個）	酸素透過率 (ml/m ² ・24h)	突起密度 (個/mm ²)	アルミ蒸着性
	添加量(wt%)	数平均分子量	平均粒径（ μ m）	添加量(wt%)				
実施例1	1	2000	4	3	A	150	140	A
“ 2	5	“	“	“	“	200	130	“
“ 3	“	1000	“	“	“	250	135	“
“ 4	9	2000	“	“	“	300	145	“
“ 5	“	“	2	“	“	210	186	“
“ 6	“	“	4	1	“	205	54	“
“ 7	“	“	“	5	“	193	157	“
比較例1	0.2	“	“	3	C	105	148	“
“ 2	13	“	“	“	A	624	137	C
“ 3	5	3500	“	“	B	225	143	B
“ 4	“	2000	0.02	“	A	205	0	C
“ 5	“	“	12	“	“	210	23	“
“ 6	“	“	—	0	“	220	0	“
“ 7	“	“	0.4	7	“	200	250	A

【0035】

【発明の効果】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは、ポリプロピレンフィルム並みの柔軟性と、通常のポリエチレンテレフタレート並みの酸素バリア性を有する

とともに、従来のポリテトラメチレングリコール添加系では得られなかった良好なアルミ蒸着性を兼ね備える特に食品包装用に適した二軸延伸フィルムである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C O 8 L 67:02

(72) 発明者 田尻 象運

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
菱レイヨン株式会社豊橋事業所内